

Rec'd PCT 17 SEP 2004 b74

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



10/506674



(43) Date de la publication internationale
9 octobre 2003 (09.10.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/082762 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C03C 25/40 (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR03/00950

(22) Date de dépôt international : 26 mars 2003 (26.03.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 02/04047 29 mars 2002 (29.03.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A. [FR/FR]; 130, avenue des Follaz, F-73000 Chambéry (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DALLIES, Eric [FR/FR]; 266, rue Richelieu, F-73490 La Ravoire (FR). MOIREAU, Patrick [FR/FR]; Lieu-dit Vernay, F-73190 Curienne (FR).

(74) Mandataire : MULLER, René; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: REINFORCING THREADS AND COMPOSITES RESISTANT TO CORROSIVE MEDIA

(54) Titre : FILS DE RENFORCEMENT ET COMPOSITES RESISTANT EN MILIEU CORROSIF

(57) Abstract: The invention relates to reinforcing threads coated with a size, comprising at least one silane of formula: Si (R¹) (R²) (R³) (R⁴), where R¹, R² and R³ are selected from the following atoms or groups: -H (except R³), -Cl, -O-R⁵, -O-R⁶-O-R⁵, -O-(C=O)-R⁵, -O-R⁶-(C=O)-R⁵, R⁵ and R⁶ are selected from hydrocarbon groups with a 1-4 C principal chain, R⁴ = -R⁷-NHR⁸, R⁷ is selected from branched hydrocarbon groups with a 2-6 C principal chain, R⁸ is selected from the following groups: -H, -R⁹-NH₂, -R¹⁰-NH-R⁹-NH₂, R⁹ is selected from 1-12 C hydrocarbon groups or carbonyls and R¹⁰ is selected from hydrocarbon groups with a 1-6 C principal chain. According to the invention, the glass threads may be particularly used for reinforcing organic materials, the threads and composites thus obtained being resistant to corrosive media.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des fils de renforcement revêtus d'une composition d'ensimage comprenant au moins un silane répondant à la formule: Si (R¹) (R²) (R³) (R⁴) dans laquelle: R¹, R² et R³ sont choisis parmi les atomes ou groupes suivants: -H (excepté pour R³), -Cl, -O-R⁵, -O-R⁶-O-R⁵, -O-(C=O)-R⁵, -O-R⁶-(C=O)-R⁵, R⁵ et R⁶ étant choisis parmi les radicaux hydrocarboneés dont la chaîne principale présente de 1 à 4 atomes de carbone, R⁴ = -R⁷-NHR⁸, R⁷ étant choisi parmi les radicaux hydrocarboneés ramifiés dont la chaîne principale présente de 2 à 6 atomes de carbone, R⁸ étant choisi parmi les groupes suivants: -H, -R⁹-NH₂, -R¹⁰-NH-R⁹-NH₂, R⁹ étant choisi parmi les radicaux hydrocarboneés de 1 à 12 atomes de carbone ou parmi les carbonyles, et R¹⁰ étant choisi parmi les radicaux hydrocarboneés dont la chaîne principale présente de 1 à 6 atomes de carbone. Les fils de verre selon l'invention sont particulièrement aptes à renforcer des matières organiques, les fils et composites obtenus résistant en milieu corrosif.

WO 03/082762 A1

5

FILS DE RENFORCEMENT ET COMPOSITES RÉSISTANT EN MILIEU CORROSIF

10

La présente invention concerne des fils (ou fibres) aptes à renforcer des matières organiques et/ou inorganiques, ainsi que les produits renforcés (ou composites) obtenus, ces fils de renforcement et ces composites étant susceptibles d'être utilisés en milieu corrosif (milieu humide, milieu acide ou milieu basique).

La présente invention s'intéresse en particulier aux fils de verre de renforcement, susceptibles d'être obtenus par étirage mécanique, à grande vitesse (jusqu'à quelques dizaines de mètres par seconde), de filets de verre fondu s'écoulant d'orifices disposés à la base d'une filière. Ces filets sont étirés sous forme de filaments, lesquels sont revêtus, avant leur rassemblement en fils, d'une composition appelée composition d'ensimage destinée notamment à protéger les fils de l'abrasion et à favoriser l'adhésion entre le verre et la matière à renforcer.

Les fils de verre de renforcement les plus courants sont à base de verre E, la composition de ce verre étant dérivée de l'eutectique à 1170°C du diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (cf. les brevets US-A-2 334 961 et US-A-2 571 074 présentant l'archétype de ces verres). Dans la plupart des cas, ces fils de verre E, revêtus d'ensimages traditionnels, conviennent au renforcement des matières organiques et permettent de réaliser des composites présentant de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, lorsque ces fils ou les composites réalisés à partir de ces fils sont utilisés dans des milieux corrosifs, humide, acide ou basique, sur une durée et/ou

- 2 -

sous des contraintes importantes (par exemple fils utilisés pour renforcer le ciment ou composites en contact prolongé avec un acide), on observe, au cours du temps, une diminution notable des propriétés mécaniques des composites formés.

5 Parallèlement, il existe des fils de verre « AR » (alcali-résistant) qui, également revêtus de compositions d'ensimage traditionnelles, permettent d'obtenir des composites plus aptes à conserver de bonnes propriétés mécaniques dans le temps en milieu acide et surtout en milieu basique (que ce milieu soit constitué par la matière à renforcer ou soit celui dans lequel
10 sont utilisés les composites). La composition de ces verres contient généralement une proportion importante d'oxyde de zirconium et est, par exemple, du type $\text{Na}_2\text{O}\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$. Une composition classique de ces verres est notamment donnée dans le brevet GB 1 290 528. Cependant, ces fils restent sensibles au milieu humide, ces fils adhérant en outre plus
15 faiblement aux matières organiques que les fils de verre E et réservant ainsi leur utilisation au renforcement direct (sans matière organique intermédiaire) de matières inorganiques telles que le ciment.

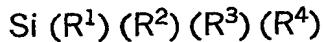
Le but de la présente invention a été de mettre au point des composites plus résistants en milieu corrosif, de préférence dans différents
20 milieux corrosifs et en particulier en milieu humide (milieu corrosif le plus courant, l'humidité étant déjà présente dans l'air ambiant), et/ou d'élargir la gamme des produits pouvant être utilisés dans ce type de milieux, en particulier dans des domaines pour lesquels les fils de verre précédemment mentionnés ne sont pas les plus adaptés ou pour lesquels les produits
25 actuellement utilisés ne sont pas entièrement satisfaisants, par exemple dans le domaine de la fabrication de corps creux par enroulement filamentaire, en particulier pour le stockage ou transport de diverses matières chimiques, ou dans le domaine de la pultrusion (par exemple en vue de remplacer les fers à béton traditionnels par des produits
30 composites).

Ce but est atteint par la présente invention proposant des fils de renforcement permettant d'obtenir des composites avec des propriétés mécaniques améliorées dans au moins un milieu corrosif (avantageusement

- 3 -

le milieu humide), par rapport à chacun, respectivement, des fils existants précités, les fils selon l'invention permettant également la fabrication de composites performants appropriés pour les applications précédemment citées.

5 Les fils de renforcement selon l'invention (préférentiellement des fils de verre) sont revêtus d'une composition d'ensimage comprenant (ou dont un des constituants initiaux est) au moins un silane répondant à la formule suivante :



10 dans laquelle :

- R¹ et R² sont choisis parmi les atomes ou groupes suivants :

–H, –Cl, –O–R⁵, –O–R⁶–O–R⁵, –O–(C=O)–R⁵, –O–R⁶–(C=O)–R⁵,

- R³ est choisi parmi les atomes ou groupes suivants :

–Cl, –O–R⁵, –O–R⁶–O–R⁵, –O–(C=O)–R⁵, –O–R⁶–(C=O)–R⁵,

15 • R⁵ et R⁶ étant choisis parmi les radicaux hydrocarbonés dont la chaîne principale présente de 1 à 4 atomes de carbone,

- R⁴ = –R⁷–NHR⁸

• R⁷ étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés ramifiés dont la chaîne principale présente de 2 à 6 atomes de carbone,

20 • R⁸ étant choisi parmi les groupes suivants :

–H, –R⁹–NH₂, –R¹⁰–NH–R⁹–NH₂,

• R⁹ étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés de 1 à 12 atomes de carbone ou parmi les carbonyles,

25 • et R¹⁰ étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés dont la chaîne principale présente de 1 à 6 atomes de carbone.

Par radical hydrocarboné, on entend avantageusement un radical (ou groupe ou groupement) constitué uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, ramifié ou non, dérivant (enlèvement d'un – cas d'un radical monovalent – ou de deux – cas d'un radical bivalent – atomes d'hydrogène d'un hydrocarbure) d'un hydrocarbure saturé ou présentant éventuellement une ou des liaisons multiples (liaison double, liaison triple), acyclique ou éventuellement cyclique voire, dans le cas de R⁹, pouvant comprendre un noyau benzénique. Dans le cas d'un groupe hydrocarboné ramifié, la ou les

- 4 -

chaînes secondaires présentent chacune avantageusement de 1 à 4 atomes de carbone.

Les groupes R¹, R² et R³ peuvent être identiques ou différents. De même, R⁵ et R⁶ peuvent dériver d'hydrocarbures identiques ou différents. De 5 préférence, R¹ est choisi parmi les atomes ou groupes suivants : -H, -OR⁵ (groupe alcoxy), -O-R⁶-O-R⁵, -O-(C=O)-R⁵ (groupe acétoxy), et R² et R³ sont choisis parmi les groupes suivants : -OR⁵, -O-R⁶-O-R⁵, -O-(C=O)-R⁵. De préférence également, R⁵ et R⁶ sont choisis respectivement parmi les radicaux alkyles et les radicaux alkylidènes de 1 à 3 atomes de carbone. De 10 façon particulièrement préférée, R¹, R² et R³ sont choisis parmi les alcoxy (en particulier parmi les groupes méthoxy, éthoxy et propoxy).

Le radical R⁷ est ramifié (ou substitué) par une ou plusieurs chaînes latérales (ou groupements ou groupes ou radicaux) constituées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, chacune de ces chaînes latérales 15 comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, pouvant être linéaire (sous forme par exemple d'un alkyle linéaire tel qu'un méthyle ou éthyle) ou sous forme d'une chaîne ramifiée (par exemple un isopropyle), et pouvant éventuellement présenter des liaisons multiples (par exemple un alkylényle). De préférence, le radical R⁷ dérive d'un hydrocarbure saturé et est acyclique. 20 Avantageusement également, le radical R⁷ est préférentiellement ramifié par des groupements alkyles, en particulier est ramifié par au moins deux chaînes latérales, portées ou non par le même carbone de la chaîne principale (et de façon particulièrement préférée par un ou des carbones au milieu, ou le(s) plus au centre, de la chaîne principale comprenant au moins 25 3 atomes de carbones), les chaînes latérales étant choisies parmi les alkyles de 1 à 3 atomes de carbone.

Le radical R⁹ est choisi de préférence parmi les radicaux suivants (bivalents) : radical alkylidène, cyclique ou acyclique, ramifié ou non, dont la chaîne principale présente de 1 à 6 atomes de carbone, radical phénylène, 30 radical alkyle-phényle combinant les deux types de radicaux précédents ou éventuellement alcényle-phényle, radical carbonyle -(C=O)-. Le radical R¹⁰ est de préférence un radical alkylidène.

Avantageusement, le radical R⁸ est choisi parmi les atomes ou

- 5 -

groupes suivants : -H, -R⁹-NH₂.

Un silane particulièrement avantageux répondant à la définition de l'invention est celui dans lequel R¹ = R² = R³ = -CH₃O et dans lequel R⁴ = -CH₂-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-NH₂ (c'est-à-dire R⁷= -CH₂-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂- et R⁸= -H), c'est-à-dire le amino-4 diméthyl-3, 3 butyl triméthoxy silane, ou bien éventuellement celui dans lequel R¹ = R² = R³ = -CH₃O et R⁴ = -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-NH₂ (c'est-à-dire R⁷= -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂- et R⁸= -H), c'est-à-dire le amino-3 diméthyl-2, 2 propyl triméthoxy silane.

La présente invention concerne également la composition d'ensimage utilisée pour revêtir les fils, cette composition comprenant au moins un silane répondant à la formule précédemment définie.

L'utilisation de la composition définie selon l'invention pour revêtir des fils destinés à servir de renforts en milieu corrosif a permis une amélioration, soit initiale, soit dans le temps (diminution moins importante de la propriété pour un temps donné), dans au moins un milieu corrosif donné (humide, acide ou basique), en particulier dans au moins le milieu humide, d'au moins une propriété mécanique des composites formés à partir des fils ainsi revêtus, par rapport aux composites formés à partir des fils de même composition de base (par exemple même composition de verre) mais revêtus de compositions d'ensimage traditionnelles. En outre, on observe que les fils selon l'invention sont aptes à renforcer aussi bien des matières organiques que des matières inorganiques et ceci quelle que soit la composition de base de ces fils (en particulier lorsque ces fils sont des fils de verre AR). Ces fils sont par conséquent appropriés pour l'utilisation dans de nouveaux domaines d'application et, le cas échéant, dans une large gamme de milieux corrosifs (en particulier au moins le milieu humide), l'amélioration observée étant fonction du type de fils de verre revêtus, de la matière renforcée et du milieu corrosif considéré.

Comme indiqué précédemment, les fils selon l'invention sont de préférence des fils de verre, ces fils étant généralement préparés selon des procédés connus en soi. De façon générale, la fabrication des fils de verre selon l'invention se fait de la façon suivante : des filets de verre fondu sont étirés mécaniquement (à des vitesses de plusieurs mètres à dizaines de

- 6 -

mètres par seconde) sous la forme d'une ou plusieurs nappes de filaments continus à partir des orifices d'une ou plusieurs filières, puis les filaments (de diamètre généralement compris entre 5 et 24 µm) sont revêtus de la composition d'ensimage selon l'invention avant d'être rassemblés en un ou 5 plusieurs fils. Ces fils peuvent ensuite être bobinés sur des supports en rotation, être répartis sur des convoyeurs en mouvement pour former des mats ou des voiles ou encore être coupés, soit après formation par l'organe servant à les étirer, soit dans une opération ultérieure. Le cas échéant, avant et/ou après collecte, les fils peuvent être soumis à un traitement thermique 10 afin par exemple de les sécher et/ou de les polymériser.

De préférence, les fils selon l'invention sont collectés sous forme d'enroulements (par exemple des stratifils ou rovings, ou des gâteaux). En particulier lorsque les fils selon l'invention sont des fils de verre AR, ces enroulements peuvent avantageusement être utilisés pour la fabrication de 15 corps creux (tels que tuyaux, citernes) par enroulement filamentaire (dépôt d'un renfort - par exemple une nappe de rovings - imprégné de matière organique, sur un mandrin en rotation autour de son axe), ces corps creux pouvant permettre le transport ou stockage de produits chimiques, ou ces enroulements peuvent être utilisés pour la fabrication de profilés composites 20 par pultrusion (passage d'un renfort imprégné de matière organique au travers d'une filière chauffée), ces profilés servant par exemple dans la fabrication d'armatures pour le béton armé. La présente invention a ainsi permis de mettre au point des produits nouveaux, tels que des armatures ou barres composites à base de fils de verre AR selon l'invention pouvant 25 remplacer avantageusement les fers à béton traditionnels.

Les fils de verre selon l'invention peuvent être obtenus à partir de tout type de verre habituellement utilisé pour la réalisation de fils de verre de renforcement. Les fils selon l'invention peuvent être notamment des fils de verre E, des fils de verre du type dit « R » (résistant mécaniquement) ou « S » 30 à base de silice, d'alumine, de magnésie et éventuellement de chaux, des fils de verre alcali-résistant, des fils à base de compositions sans bore, etc...

De préférence, les fils de verre selon l'invention sont des fils de verre dit « alcali-résistant » (verre AR), ce verre renfermant généralement de

- 7 -

l'oxyde de zirconium ZrO_2 . Ces fils peuvent être choisis parmi tous les fils de verre « alcali-résistant » existants (tels que ceux décrits dans les brevets GB 1 290 528, US 4 345 037, US 4 036 654, US 4 014 705, US 3 859 106, etc...) et comprennent, de préférence, au moins 5 % en moles de ZrO_2 .

5 Selon un mode de réalisation de l'invention, le verre constitutif des fils comprend SiO_2 , ZrO_2 et au moins un oxyde alcalin, de préférence Na_2O , comme principaux constituants.

Une composition de verre alcali-résistant particulièrement utilisée pour réaliser les fils de verre selon l'invention est la composition décrite 10 dans le brevet GB 1 290 528, composée principalement des composants suivants dans les proportions exprimées en pourcentages molaires : 62-75 % SiO_2 ; 7-11 % ZrO_2 ; 13-23 % R_2O ; 1-10 % $R'O$; 0-4 % Al_2O_3 ; 0-6 % B_2O_3 ; 0-5 % Fe_2O_3 ; 0-2 % CaF_2 ; 0-4 % TiO_2 ; R_2O représentant un ou des 15 oxyde(s) alcalin(s), de préférence Na_2O et, éventuellement (jusqu'à 2 %) Li_2O , et $R'O$ étant un ou des composants choisis parmi les oxydes alcalino-terreux, ZnO et MnO .

Les fils de verre alcali-résistant et tels que définis selon l'invention répondent de manière particulièrement avantageuse aux objectifs de l'invention, en particulier permettent d'obtenir des composites présentant de 20 bonnes propriétés mécaniques en milieu corrosif, qu'il s'agisse d'un milieu humide, acide ou basique (large gamme d'applications possibles, en particulier utilisation dans des applications où le milieu corrosif est susceptible d'évoluer), l'amélioration s'observant notamment en milieu humide, dans le temps et éventuellement initialement. De plus, les fils de 25 verre AR selon l'invention se combinent de façon particulièrement satisfaisante avec des matières organiques (et non plus seulement avec les matières inorganiques), permettant l'obtention de nouveaux produits composites, à base de verre AR et de matière(s) organique(s), tels que ceux mentionnés précédemment, ces nouveaux produits étant également visés 30 par la présente invention.

La composition d'ensimage revêtant les fils selon l'invention peut être une composition aqueuse ou anhydre ou peut comprendre, par exemple, moins de 5 % en poids de composés jouant uniquement un rôle de solvant.

. 8 .

Dans la plupart des cas, la composition selon l'invention est une composition aqueuse comprenant entre 85 et 98 % en poids d'eau et se présentant sous forme d'une dispersion aqueuse (émulsion, suspension, mélange d'émulsion(s) et/ou de suspension(s)) ou d'une solution.

5 Dans les cas où la composition d'ensimage selon l'invention se présente sous forme d'une dispersion ou solution aqueuse, l'extrait sec de la composition est généralement compris entre 2 et 15 % en poids de la composition.

Conformément à la définition de l'invention, la composition comprend
10 un silane particulier répondant à la formule précédemment donnée, ce silane faisant non seulement office d'agent de couplage comme habituellement observé chez les silanes mais faisant également office, semble t'il, d'agent de protection. A ce titre et afin de le distinguer des silanes habituels faisant seulement office d'agents de couplage, le silane répondant à la formule
15 précédemment mentionnée est ci-après désigné par « agent de protection ». Il semble notamment (sans toutefois nous limiter à cette supposition) que ledit silane présente le double avantage de protéger la surface des fils de renforcement en particulier contre l'humidité, sans pour autant nuire à l'imprégnation en particulier par les matières organiques.

20 On peut utiliser un ou plusieurs agents de protection selon l'invention. De préférence, la composition comprend un seul agent de protection selon l'invention.

Le taux d'agent(s) de protection selon l'invention au sein de la composition d'ensimage est généralement compris entre 1 et 20 % en poids, préférentiellement entre 3 et 15 % en poids de l'extrait sec de la composition, l'amélioration des propriétés mécaniques observée sur les composites augmentant généralement avec ce taux. En dessous de 1 % en poids d'agent(s) de protection selon l'invention, l'amélioration des propriétés mécaniques est peu significative et au dessus de 20 % en poids d'agent(s) de protection selon l'invention, le coût de l'ensimage devient très important sans amélioration supplémentaire des propriétés.

Outre cet ou ces agents de protection, la composition d'ensimage selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs autres silanes jouant le

. 9 .

rôle d'agents de couplage, notamment un ou des silanes couramment utilisés dans les ensimages tels qu'un aminosilane, un vinylsilane, le gamma méthacryloxy propyl triméthoxy silane, etc. Le taux de ce ou ces autres silanes est généralement inférieur à 10% en poids de l'extrait sec de la composition selon l'invention, le taux maximal de silane(s), tous silanes confondus, n'excédant pas 30% en poids de l'extrait sec de la composition selon l'invention. De préférence, lorsque les fils selon l'invention sont destinés au renforcement d'au moins une matière vinylester (ou éventuellement d'une matière polyester ou époxy), la composition comprend, outre le ou les agents de protection précédemment mentionnés, au moins un gamma méthacryloxy propyl triméthoxy silane, ou éventuellement un vinylsilane. La composition d'ensimage peut également comprendre d'autres agents de couplage tels que des titanates, zirconates, etc... ou des composés organiques facilitant le couplage des fils de verre à certaines matières organiques.

Le ou les agents de protection peuvent être ajoutés directement à une composition d'ensimage existante, par exemple à toute composition d'ensimage habituellement utilisée selon l'application visée, ou la composition d'ensimage selon l'invention peut être obtenue en mélangeant tous les composants requis, en une ou plusieurs étapes. Généralement le silane selon l'invention est ajouté à la composition sous forme hydrolysée. D'autres composants, tels qu'utilisés habituellement dans ce type de composition, peuvent également être présents dans la composition d'ensimage selon l'invention.

En particulier, la composition selon l'invention comprend généralement, en plus du ou des silane(s), au moins un agent collant (ou filmogène), cet agent agissant sur l'aptitude à la mise en œuvre du fil, par exemple assurant la liaison des filaments entre eux (intégrité) au sein des fils et facilitant ainsi leur manipulation et/ou permettant une meilleure imprégnation des fils par les matrices à renforcer. Cet agent, bien connu dans le domaine des ensimages, se présente le plus souvent sous forme d'un composé à fonction(s) époxy, par exemple un époxy de bisphénol A ou F, un époxy novolaque..., et/ou sous forme d'un composé à fonction(s)

. 10 .

polyester tel qu'un polyester insaturé, et/ou un époxyester, etc. Généralement, la composition d'ensimage selon l'invention comprend au moins deux agents collants, l'un permettant surtout un bon gainage des fils et l'autre assurant une bonne imprégnation par la matrice à renforcer. Le 5 taux d'agent(s) collant(s) est généralement inférieur à 90% en poids de l'extrait sec de la composition et de préférence, il est compris entre 50 et 85% en poids de l'extrait sec de la composition.

De la même façon, la composition comprend généralement au moins un agent lubrifiant, cet agent protégeant les fils de l'abrasion pendant et 10 après le fibrage. Cet agent, bien connu dans le domaine des ensimages, se présente le plus souvent sous forme d'un mélange d'alkyls, d'alkylbenzènes, d'esters gras, d'alcools gras, de tensioactifs, etc. Généralement, la composition d'ensimage selon l'invention comprend au moins deux agents lubrifiants, tels qu'une huile minérale et un ester d'acide gras par exemple, 15 l'un permettant la lubrification des fils en milieu humide au moment du fibrage et l'autre permettant la lubrification ultérieure en milieu sec. Le taux d'agent(s) lubrifiant(s) est généralement inférieur à 20% en poids de l'extrait sec de la composition et, de préférence, il est compris entre 5 et 15% en poids de l'extrait sec de la composition.

20 La composition selon l'invention peut également comprendre d'autres composants actifs, notamment des composants couramment utilisés dans les compositions d'ensimage tels que des agents textiles (ou adoucissant), des agents antistatiques, des agents émulsifiants ou tensioactifs, des agents mouillants, etc... la proportion de ces autres agents allant généralement de 25 0 à 15 % en poids de l'extrait sec de la composition.

Outre les composants actifs précités, la composition peut également comprendre au moins un solvant, notamment l'eau, comme mentionné précédemment. Certains composants actifs peuvent être déjà en solution ou dispersion dans un solvant lors de leur ajout au mélange devant donner la 30 composition d'ensimage selon l'invention et/ou le ou les solvants peuvent être ajoutés au mélange avec ou après les composants actifs afin d'obtenir la viscosité et les proportions habituellement requises pour le dépôt sur les filaments.

- 11 -

La composition est généralement déposée en une étape sur les filaments avant leur rassemblement en fils comme explicité précédemment. Cependant, les composants de la composition revêtant les fils peuvent être déposés en plusieurs étapes ; par exemple, le silane défini selon l'invention 5 peut être déposé, sous forme hydrolysée, indépendamment des autres constituants de la composition, de préférence avant le dépôt de ces autres constituants, pour que le silane soit mis directement au contact du verre constituant les fils.

La perte au feu des fils selon l'invention est généralement comprise 10 entre 0.3 et 2% en poids des fils et, de préférence, entre 0.5 et 1.5% en poids des fils.

Les composites obtenus à partir des fils selon l'invention comprennent au moins une matière organique et/ou au moins une matière inorganique, et des fils de renfort, une partie au moins des fils de renfort étant les fils selon 15 l'invention. Les fils de renfort selon l'invention sont préférentiellement associés à des matières thermodurcissables (vinylesters, polyesters, phénoliques, époxydes, acryliques, ...), avantageusement à des vinylesters, plus résistants à la corrosion que d'autres matières organiques, et/ou à des matières cimentaires (ciment, béton, mortier, gypse, composés formés par 20 réaction de chaux, de silice et d'eau, ...), le renforcement des matières cimentaires pouvant se faire directement ou indirectement (après association avec une matière organique). Des composites particulièrement intéressants selon l'invention sont les composites formés d'au moins une matière plastique (avantageusement organique) et de fils de renfort selon 25 l'invention.

Les exemples suivants non limitatifs illustrent les fils de verre et les compositions selon l'invention et permettent de comparer les propriétés mécaniques obtenues avant et après vieillissement pour des composites réalisés à partir de fils de verre selon l'invention avec les propriétés 30 mécaniques obtenues pour des composites réalisés à partir de fils de verre traditionnels.

EXAMPLE 1

Dans cet exemple, des filaments de verre de 17 µm de diamètre

. 12 .

sont obtenus par étirage de filets de verre fondu, ce verre étant un verre AR de composition suivante exprimée en pourcentages pondéraux :

	SiO ₂	61,6%
	Al ₂ O ₃	0,9%
5	ZrO ₂	16,8%
	CaO	5,4%
	Na ₂ O	14,7%
	K ₂ O	0,3%
	Fe ₂ O ₃	0,05%
10	Fluor	0,26%
	SO ₃	0,05%
	TiO ₂	0,1%

Ces filaments sont revêtus, pendant leur trajet avant rassemblement en fils, de l'ensimage de composition suivante exprimée en pourcentages pondéraux :

• époxy ester de masse moléculaire égale à 1100 ⁽¹⁾	1.2 %
• époxy bisphénol A ⁽²⁾	3.6 %
• agent de couplage gamma-méthacryloxypropyl triméthoxysilane ⁽³⁾	0,35 %
• huile minérale ⁽⁴⁾	0,32 %
20 • ester d'acide gras ⁽⁵⁾	0,54 %
• amino diméthyl butyl triméthoxy silane ⁽⁶⁾ (silane/agent de protection selon l'invention)	0,35 %
• eau	93,64%

Les filaments sont rassemblés en fils, lesquels sont bobinés sous forme de stratifils, puis les stratifils sont chauffés à 130°C pendant 12 heures afin notamment de les sécher. Les fils obtenus présentent un titre de 545 tex et une perte au feu de 1,1 %.

Les fils sont ensuite extraits des enroulements pour mesurer leur ténacité à la rupture en traction dans les conditions définies par la norme ISO 3341. La ténacité à la rupture en traction mesurée sur 8 à 10 éprouvettes est d'environ 36 g/tex (écart-type de 2 g/tex).

La résistance à l'abrasion des fils est également évaluée en pesant la quantité de bourre formée après passage des fils sur une série de tiges. Pour différents fils revêtus de l'ensimage polymérisé décrit dans le présent exemple, la quantité de bourre à l'issue du test est de l'ordre de 28 mg par

- 13 -

kg de fil testé.

Des plaques composites à fils parallèles sont également réalisées conformément à la norme NF T 57-152 à partir des fils obtenus. La résine renforcée est une résine vinylester commercialisée sous la référence 5 « Derakane 411/45 » par la société DOW Chemical à laquelle on ajoute, pour 100 parts en poids de résine vinylester, 1.5 part d'un durcisseur commercialisé sous la référence « Trigonox 239 » par la société AKZO, 0.08 part d'un accélérateur de polymérisation commercialisé sous la référence 10 « NL 51P » par la société AKZO, 0.2 parts d'un accélérateur de polymérisation commercialisé sous la référence « NL-63-100 » par la société AKZO et 0,1 parts d'un inhibiteur commercialisé sous la référence « Promotor C » par la société AKZO.

Les plaques réalisées sont ensuite traitées thermiquement et les propriétés mécaniques présentées par ces plaques, en flexion et en 15 cisaillement, sont mesurées respectivement selon les normes ISO 14125 et ISO 14130 sur les éprouvettes préalablement laissées à 21 °C (avec 50% d'humidité relative ambiante) pendant 72 H. La contrainte à la rupture en flexion, pour un taux de verre ramené à 100 %, est d'environ 2320 MPa (écart-type de 80 MPa) pour dix éprouvettes et la contrainte à la rupture en 20 cisaillement est d'environ 70 MPa (écart-type de 0.4 MPa).

Les propriétés mécaniques des éprouvettes sont également mesurées après vieillissement consistant à mettre les éprouvettes dans un ballon d'eau bouillante pendant 72 h puis à les tester 5 heures après.. La contrainte à la rupture en flexion après vieillissement, pour un taux de verre ramené à 25 100 %, est d'environ 1800 MPa (écart-type de 120 MPa) et la contrainte à la rupture en cisaillement est d'environ 52 MPa (écart-type de 1.3 MPa).

EXEMPLE COMPARATIF 1

On procède comme dans l'exemple 1 en remplaçant, dans la composition d'ensimage, le silane selon l'invention par le (N, 30 benzylaminoéthyl) aminopropyl triméthoxysilane commercialisé sous la référence « A1128 » par la société Osi Specialities.

Les fils obtenus présentent un titre de 623 tex et une perte au feu de 1 %.

- 14 -

La ténacité à la rupture en traction est d'environ 38 g/tex (écart-type de 3 g/tex).

La quantité de bourre à l'issue du test de résistance à l'abrasion des fils est de l'ordre de 19 mg par kg de fil testé.

5 Avant vieillissement, la contrainte à la rupture en flexion, pour un taux de verre ramené à 100 %, est d'environ 2350 MPa (écart-type de 80 MPa) et la contrainte à la rupture en cisaillement est d'environ 52 MPa (écart-type de 2.2 MPa) et, après vieillissement, la contrainte à la rupture en flexion, pour un taux de verre ramené à 100 %, est d'environ 1007 MPa (écart-type de 34 MPa) et la contrainte à la rupture en cisaillement est d'environ 20 MPa (écart-type 0.3 de MPa).

10

EXAMPLE COMPARATIF 2

On procède comme dans l'exemple 1 en remplaçant, dans la composition d'ensimage, le silane selon l'invention par le aminoéthyl 15 aminopropyl triméthoysilane commercialisé sous la référence « Z6020 » par la société Dow Corning.

Les fils obtenus présentent un titre de 654 tex et une perte au feu de 0.9 %.

La ténacité à la rupture en traction est d'environ 35 g/tex (écart-type 20 de 3 g/tex).

La quantité de bourre à l'issue du test de résistance à l'abrasion des fils est de l'ordre de 34 mg par kg de fil testé.

Avant vieillissement, la contrainte à la rupture en flexion, pour un taux de verre ramené à 100 %, est d'environ 2380 MPa (écart-type de 50 MPa) et 25 la contrainte à la rupture en cisaillement est d'environ 54 MPa (écart-type de 1.3 MPa) et, après vieillissement, la contrainte à la rupture en flexion, pour un taux de verre ramené à 100 %, est d'environ 1130 MPa (écart-type de 41 MPa) et la contrainte à la rupture en cisaillement est d'environ 23 MPa (écart-type de 0.7MPa).

30 On observe que les fils selon l'invention permettent d'obtenir des composites présentant des propriétés mécaniques après vieillissement en milieu humide nettement améliorées par rapport à celles des composites obtenus à partir des fils classiques présentés en exemples comparatifs, la

- 15 -

présence de l'agent de protection ne nuisant pas en outre aux autres propriétés des fils, par exemple à l'aptitude à l'enroulement ou au tissage des fils. A noter que les résultats après vieillissement en milieu acide ou après vieillissement en milieu basique (non rapportés, peu de différence pour ces résultats entre les présents exemples) sont également très satisfaisants.

Les fils selon l'invention peuvent être utilisés pour réaliser divers composites et notamment pour réaliser des tubes, tuyaux, citernes par enroulement ou pour réaliser des joncs pultrudés pouvant être utilisés en remplacement de fers à béton, etc...

- (1) Commercialisé, dilué à 40%, sous la référence « Neoxil 962 D » par la Société DSM
- (2) Commercialisé, dilué à 60 %, sous la référence « Epirez 3510W60 » par la Société Resolution
- (3) Commercialisé sous la référence « Silquest A 174 » par la Société Osi Specialities
- (4) Commercialisé sous la référence « Torfil LA4 » par la Société Lamberti
- 15 (5) Commercialisé sous la référence « Syntofil » par la Société Lamberti
- (6) Commercialisé sous la référence « Y11637 » par la Société Osi Specialities.

- 16 -

REVENDICATIONS

1. Fils de renforcement, en particulier fils de verre, revêtus d'une composition d'ensimage comprenant au moins un silane répondant à la formule suivante :

5 Si (R¹) (R²) (R³) (R⁴)

dans laquelle :

- R^1 et R^2 sont choisis parmi les atomes ou groupes suivants :

-H, -Cl, -O-R⁵, -O-R⁶-O-R⁵, -O-(C=O)-R⁵, -O-R⁶-(C=O)-R⁵,

- R^3 est choisi parmi les atomes ou groupes suivants :

10 -Cl, -O-R⁵, -O-R⁶-O-R⁵, -O-(C=O)-R⁵, -O-R⁶-(C=O)-R⁵,

- R^5 et R^6 étant choisis parmi les radicaux hydrocarbonés dont la chaîne principale présente de 1 à 4 atomes de carbone,

- $R^4 = -R^7-NHR^8$

- R⁷ étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés ramifiés dont la chaîne

15 principale présente de 2 à 6 atomes de carbone,

- R⁸ étant choisi parmi les groupes suivants :

$$-\text{H} \cdot -\text{R}^9-\text{NH}_2, -\text{R}^{10}-\text{NH}-\text{R}^9-\text{NH}_2,$$

- R⁹ étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés de 1 à 12 atomes de carbone ou parmi les carbonyles,

20 • et R¹⁰ étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés dont la chaîne principale présente de 1 à 6 atomes de carbone.

2. Fils de renforcement selon la revendication 1, caractérisés en ce que

$R_1 = R_2 = R_3 = -CH_3O$, et $R_4 = -CH_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-NH_2$ ou

$$R_4 = -CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-NH_2.$$

25 3. Fils de renforcement selon la revendication 1 ou la revendication 2,
caractérisés en ce que la composition comprend en outre au moins un
gamma méthacryloxy propyl triméthoxy silane ou un vinylsilane.

4. Fils de renforcement selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que la composition comprend en outre au moins un, et de

30 préférence au moins deux, agent(s) collant(s).

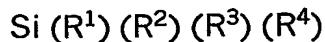
5. Fils de renforcement selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que la composition comprend en outre au moins un, et de préférence au moins deux, agent(s) lubrifiant(s).

- 17 -

6. Fils de renforcement selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus à partir d'un verre alcalino-résistant.

7. Fils de renforcement selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisés en ce qu'ils sont utilisés pour le renforcement de matières plastiques, en particulier organiques.

8. Composition d'ensimage pour fils de renforcement, en particulier pour fils de verre, comprenant au moins un silane répondant à la formule suivante :



10 dans laquelle :

- R^1 et R^2 sont choisis parmi les atomes ou groupes suivants :

$-\text{H}$, $-\text{Cl}$, $-\text{O}-\text{R}^5$, $-\text{O}-\text{R}^6-\text{O}-\text{R}^5$, $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}^5$, $-\text{O}-\text{R}^6-(\text{C}=\text{O})-\text{R}^5$,

- R^3 est choisi parmi les atomes ou groupes suivants :

$-\text{Cl}$, $-\text{O}-\text{R}^5$, $-\text{O}-\text{R}^6-\text{O}-\text{R}^5$, $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}^5$, $-\text{O}-\text{R}^6-(\text{C}=\text{O})-\text{R}^5$,

15 • R^5 et R^6 étant choisis parmi les radicaux hydrocarbonés dont la chaîne principale présente de 1 à 4 atomes de carbone,

- $\text{R}^4 = -\text{R}^7-\text{NHR}^8$

• R^7 étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés ramifiés dont la chaîne principale présente de 2 à 6 atomes de carbone,

20 • R^8 étant choisi parmi les groupes suivants :

$-\text{H}$, $-\text{R}^9-\text{NH}_2$, $-\text{R}^{10}-\text{NH}-\text{R}^9-\text{NH}_2$,

• R^9 étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés de 1 à 12 atomes de carbone ou parmi les carbonyles,

25 • et R^{10} étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés dont la chaîne principale présente de 1 à 6 atomes de carbone.

9. Composite comprenant au moins une matière organique et/ou une matière inorganique et comprenant des fils de renforcement, une partie au moins de ces fils étant des fils de renforcement selon l'une des revendications 1 à 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C25/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 823 103 A (HARDING J) 9 July 1974 (1974-07-09) column 1, line 27 - line 59 column 4, line 54 - line 56 ---	1, 4, 5, 7-9
X	US 3 350 345 A (CLAYTON ROBERT E ET AL) 31 October 1967 (1967-10-31) column 1, line 10 - line 13 column 2, line 19 - line 20 ---	1, 4, 5, 7-9
X	US 4 247 436 A (ROEDDER KARL-MARTIN ET AL) 27 January 1981 (1981-01-27) column 1, line 24 -column 3, line 35 column 4, line 50 column 7, line 65 -column 8, line 7 ---	1, 4, 5, 7-9 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

24 July 2003

31/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/00950

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 524 000 A (DIXON ARNOLD G ET AL) 18 June 1985 (1985-06-18) column 2, line 13 - line 35 column 3, line 27 column 4, line 7 column 4, line 28 ---	1,2,8
X	FR 2 178 704 A (DYNAMIT NOBEL AG) 9 November 1973 (1973-11-09) page 4, line 13 - line 14; claims; example 4 ---	1,7-9
X	US 5 109 057 A (ITO MASAHIRO ET AL) 28 April 1992 (1992-04-28) column 2, line 35 - line 37 ---	8
A	WO 01 90017 A (AUGIER ERIC ; DALLIES ERIC (FR); SAINT GOBAIN VETROTEX FRANCE S (FR) 29 November 2001 (2001-11-29) claims -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat	Application No
	PCT/FR 03/00950

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 3823103	A 09-07-1974	AU 471351 B2 AU 4471072 A CA 987411 A1 DE 2235439 A1 FR 2146448 A1 GB 1394282 A JP 51018262 B SE 392474 B		15-04-1976 24-01-1974 13-04-1976 01-02-1973 02-03-1973 14-05-1975 08-06-1976 28-03-1977
US 3350345	A 31-10-1967	DE 1467440 A1 FR 1397196 A GB 1062595 A NL 301721 A		13-03-1969 30-04-1965 22-03-1967
US 4247436	A 27-01-1981	DE 2624888 A1 BE 855370 A1 CA 1100678 A1 CA 1116782 A2 FR 2353594 A1 FR 2364227 A1 GB 1584634 A GB 1584633 A IT 1115765 B JP 52147654 A NL 7706153 A NO 771940 A NO 821974 A SE 7706446 A US 4195141 A		15-12-1977 03-10-1977 05-05-1981 19-01-1982 30-12-1977 07-04-1978 18-02-1981 18-02-1981 03-02-1986 08-12-1977 06-12-1977 06-12-1977 06-12-1977 04-12-1977 25-03-1980
US 4524000	A 18-06-1985	GB 2135207 A AU 559088 B2 AU 2461284 A BR 8400659 A CA 1224112 A1 DK 67884 A ,B, EP 0119637 A2 ES 8700574 A1 JP 59156404 A NL 8400190 A NO 840552 A ,B, ZA 8401107 A		30-08-1984 19-02-1987 23-08-1984 25-09-1984 14-07-1987 18-08-1984 26-09-1984 16-01-1987 05-09-1984 17-09-1984 20-08-1984 26-09-1984
FR 2178704	A 09-11-1973	DE 2215600 A1 BE 797506 A1 FR 2178704 A5 IT 980040 B SE 383170 B		04-10-1973 16-07-1973 09-11-1973 30-09-1974 01-03-1976
US 5109057	A 28-04-1992	JP 2145660 A JP 2772002 B2 DE 3939180 A1 KR 133525 B1 KR 140214 B1		05-06-1990 02-07-1998 31-05-1990 20-04-1998 15-06-1998
WO 0190017	A 29-11-2001	FR 2809389 A1 AU 6400601 A EP 1284940 A1		30-11-2001 03-12-2001 26-02-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat[redacted] Application No

PCT/FR 03/00950

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0190017	A	WO 0190017 A1	29-11-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/00950

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 CO3C25/40

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 CO3C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 823 103 A (HARDING J) 9 juillet 1974 (1974-07-09) colonne 1, ligne 27 - ligne 59 colonne 4, ligne 54 - ligne 56 ---	1, 4, 5, 7-9
X	US 3 350 345 A (CLAYTON ROBERT E ET AL) 31 octobre 1967 (1967-10-31) colonne 1, ligne 10 - ligne 13 colonne 2, ligne 19 - ligne 20 ---	1, 4, 5, 7-9
X	US 4 247 436 A (ROEDDER KARL-MARTIN ET AL) 27 janvier 1981 (1981-01-27) colonne 1, ligne 24 -colonne 3, ligne 35 colonne 4, ligne 50 colonne 7, ligne 65 -colonne 8, ligne 7 ---	1, 4, 5, 7-9

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 juillet 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31/07/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bommel, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/00950

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 524 000 A (DIXON ARNOLD G ET AL) 18 juin 1985 (1985-06-18) colonne 2, ligne 13 - ligne 35 colonne 3, ligne 27 colonne 4, ligne 7 colonne 4, ligne 28 -----	1,2,8
X	FR 2 178 704 A (DYNAMIT NOBEL AG) 9 novembre 1973 (1973-11-09) page 4, ligne 13 - ligne 14; revendications; exemple 4 -----	1,7-9
X	US 5 109 057 A (ITO MASAHIRO ET AL) 28 avril 1992 (1992-04-28) colonne 2, ligne 35 - ligne 37 -----	8
A	WO 01 90017 A (AUGIER ERIC ; DALLIES ERIC (FR); SAINT GOBAIN VETROTEX FRANCE S (FR) 29 novembre 2001 (2001-11-29) revendications -----	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Informations relatives aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/00950

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3823103	A 09-07-1974	AU 471351 B2 AU 4471072 A CA 987411 A1 DE 2235439 A1 FR 2146448 A1 GB 1394282 A JP 51018262 B SE 392474 B	15-04-1976 24-01-1974 13-04-1976 01-02-1973 02-03-1973 14-05-1975 08-06-1976 28-03-1977
US 3350345	A 31-10-1967	DE 1467440 A1 FR 1397196 A GB 1062595 A NL 301721 A	13-03-1969 30-04-1965 22-03-1967
US 4247436	A 27-01-1981	DE 2624888 A1 BE 855370 A1 CA 1100678 A1 CA 1116782 A2 FR 2353594 A1 FR 2364227 A1 GB 1584634 A GB 1584633 A IT 1115765 B JP 52147654 A NL 7706153 A NO 771940 A NO 821974 A SE 7706446 A US 4195141 A	15-12-1977 03-10-1977 05-05-1981 19-01-1982 30-12-1977 07-04-1978 18-02-1981 18-02-1981 03-02-1986 08-12-1977 06-12-1977 06-12-1977 04-12-1977 25-03-1980
US 4524000	A 18-06-1985	GB 2135207 A AU 559088 B2 AU 2461284 A BR 8400659 A CA 1224112 A1 DK 67884 A , B , EP 0119637 A2 ES 8700574 A1 JP 59156404 A NL 8400190 A NO 840552 A , B , ZA 8401107 A	30-08-1984 19-02-1987 23-08-1984 25-09-1984 14-07-1987 18-08-1984 26-09-1984 16-01-1987 05-09-1984 17-09-1984 20-08-1984 26-09-1984
FR 2178704	A 09-11-1973	DE 2215600 A1 BE 797506 A1 FR 2178704 A5 IT 980040 B SE 383170 B	04-10-1973 16-07-1973 09-11-1973 30-09-1974 01-03-1976
US 5109057	A 28-04-1992	JP 2145660 A JP 2772002 B2 DE 3939180 A1 KR 133525 B1 KR 140214 B1	05-06-1990 02-07-1998 31-05-1990 20-04-1998 15-06-1998
WO 0190017	A 29-11-2001	FR 2809389 A1 AU 6400601 A EP 1284940 A1	30-11-2001 03-12-2001 26-02-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Henseignements relatifs aux Membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/00950

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0190017	A	WO 0190017 A1	29-11-2001